



**Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino**

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO : 338

DATA : 25/07/2012

# A P P U N T I

STUDENTE : Gignone

MATERIA : Nanocompositi

Prof. Fina

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.  
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

# Nanocompositi

Produzione  $\begin{cases} \rightarrow \text{Top down} \\ \rightarrow \text{Bottom up} \end{cases}$

conoscere interazioni:

- rapporto  $\frac{\text{superficie}}{\text{volume}}$

①

- energia superficiale =  $f\left(\frac{\text{superficie}}{\text{volume}}\right)$

-  $\gamma = \left(\frac{dG}{dA}\right)_{n.i.T.P.} \quad [J/m^2]$

costo per nuova superficie  $\gamma = \frac{1}{2} N_{\text{layer}} \cdot \Sigma \cdot \rho_{\text{atoms sup.}}$

- Rilassamento  $\Rightarrow$  diminuisce  $\left. \begin{matrix} - \text{durezza} \\ - \text{durezza} \end{matrix} \right\}$  Picchi di diffrazione dei nanocompositi molto più larghi

Sherrer's law

$D = \frac{K\lambda}{\Delta \cos\theta}$   $K \approx 0,94$   
 $\Delta = \text{FWHM}$

- Ricostruzione  $\Rightarrow$  dimensioni del silicio
- Adsorbimento  $\Rightarrow$  Gruppi superficiali, etc...
- Diffusione superficiale impuri

$\Rightarrow$  Nanoparticelle spinte da ricombinarsi  $\rightarrow$  Sintenzione  $\approx C_{17} T_m \rightarrow$  Polimerizzazione

Ostwald ripening

- diffusione stato solido
- condensazione/evaporazione  $\Rightarrow$  tensione di vapore

diffusione stato solido  
evaporazione/condensazione  
flusso viscoso  
momento dislocazioni

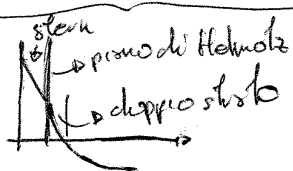
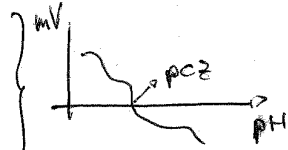
Particelle piccole  $\rightarrow$  maggior solubilità o pressione di vapore

superficie volume integrando  $\left. \begin{matrix} \text{Attivato} \\ \text{energeticamente} \end{matrix} \right\}$   
SS

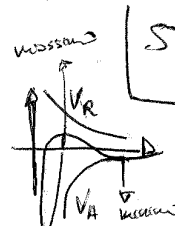
$\Rightarrow$  Necessità di stabilizzazione

Elettrostatica = carica

- adsorbimento ioni
- dissociazione specie
- sostituzione ioni fissi
- elettroni alla superficie
- adsorbimento di specie cariche



$\Phi_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 v e^2 e^{-Ks}$   
 $\Phi_A = -\frac{Av}{12S}$



Sterica = termochimica

- ridispendibile l'agglomerato
- applicabile agli elettroliti

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

polveri ingobbibili  $\Delta S < 0, \Delta H = 0$

$\Delta G > 0$

maggiore di  $10KT$   
Influenza della concentrazione degli ioni  $\rightarrow$  valenza

- Auto-organizzazione nanodots di silicio

- Sol-gel → materiali ibridi: TEOS + PEG

- ↳ Blends } I°
- ↳ interpenetranti } I°
- ↳ legami covalenti } II°
- ↳ legami covalenti intercalari } II°

- Sintesi in situ durante estrusione

- controllo microstruttura con nanoparticelle posizionate all'interfaccia

$$\frac{x}{R} = \frac{\delta_{13} - \delta_{23}}{\delta_{12}}$$

- SPS: Spark plasma sintering

- Vaporizzazione / fusione
- proiezione / deposizione
- Diffusion bonding / deformazioni

} Velocità di crescita superiori ma maggior controllo  
 ↳ grani più piccoli della hot-pressing

- Autoassemblaggio nanotubi di carbonio come transistor  
 ↳ delicati, 1 solo strato carbonio bruciato

↳ Problematrice: - crescita  
 - corrosione  
 - stabilità

Top-down: - Litografia: UV su fotoresistenza + SiO<sub>2</sub> con maschera

- 193 nm ArF excimer laser ???

Le argille possono essere Minerali  
 Sintetiche

Teraplastici sintetiche

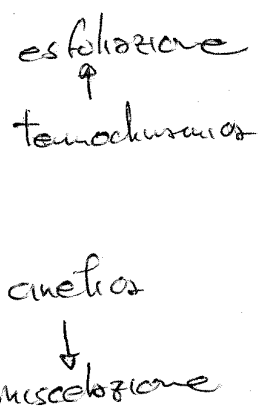
Semi sintetiche  
 - poca uniformità

Totale sintetiche  
 - stabilità  
 - purezza  
 - circolari

I microfili  $\Delta \propto \frac{PD}{\left(\frac{w}{p^2}\right)}$  grado di dispersione

- Estolizione:
- Reattiva
  - Soluzione
  - Meccanica

- interazione organica-argilla
- viscosità
- tempo
- tipologia di stress



diffusione dominante

stress dominante

↓  
 - deve vincere  

$$P = \frac{-26 \pi l_0^2 \beta_0}{6 \pi d^3} = -4 \beta_0 \frac{l_0^2}{d^3}$$

che è stressato a bassi spessori

- entropia è poca
- entropia guida il processo

↓  
 Imperfezioni gruppi polari e idrofobici

# Polimerizzazione in sito

⑦

## Metodo Toyota

$\omega$ -amino decyl acid diluente

## Metodo Onitka

- Intercollo MMT con ADA
- dispersione in  $\epsilon$ -caprolattone-DPA-6
- polimerizzazione a  $T = 120-250^\circ C$

- Argilla sintetica
- miscela edispersa in H<sub>2</sub>O
- dispersa in  $\epsilon$ -caprolattone
- polimerizzata

- intercollo

- dispersa

- estrazione con vuoto
- ADA richiede diversa cura di impiego

- polimerizzazione sito solido fuso

→ Il risultato di estrazione - intercollo dipende da polimerizzazione  
 in galleria ↙ fuori galleria ↘

→ Ammoniaci vs Fosforici

- Temperature di degradazione
- intercollo - estrazione

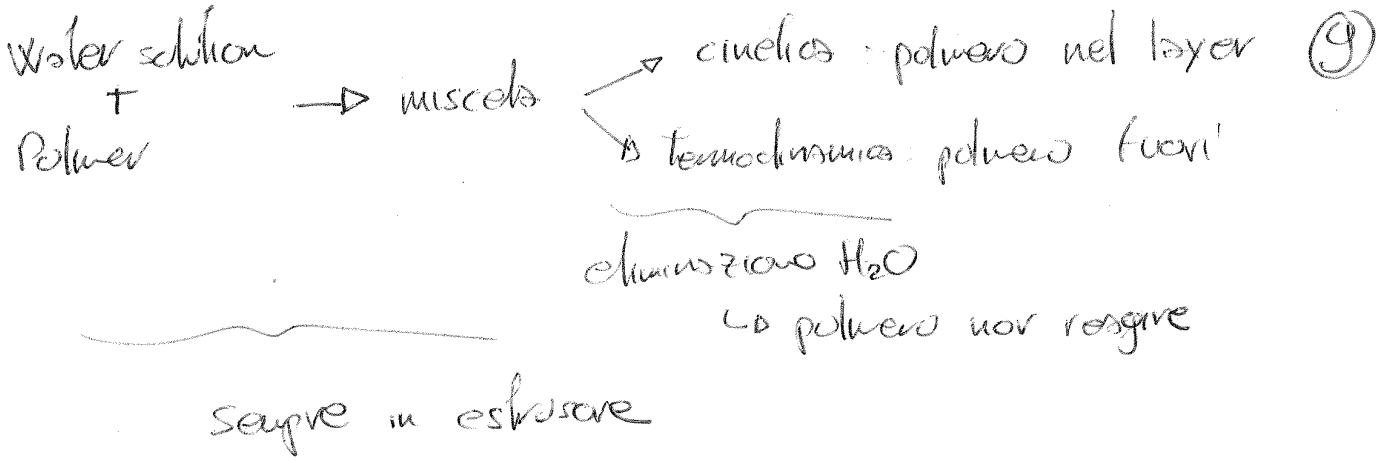
→ Modifiche del monomero con gruppi funzionali necessari  
 ↳ Copolimeri acrilici a livello E

→ Polimerizzazione in acqua (emulsione - dispersione)

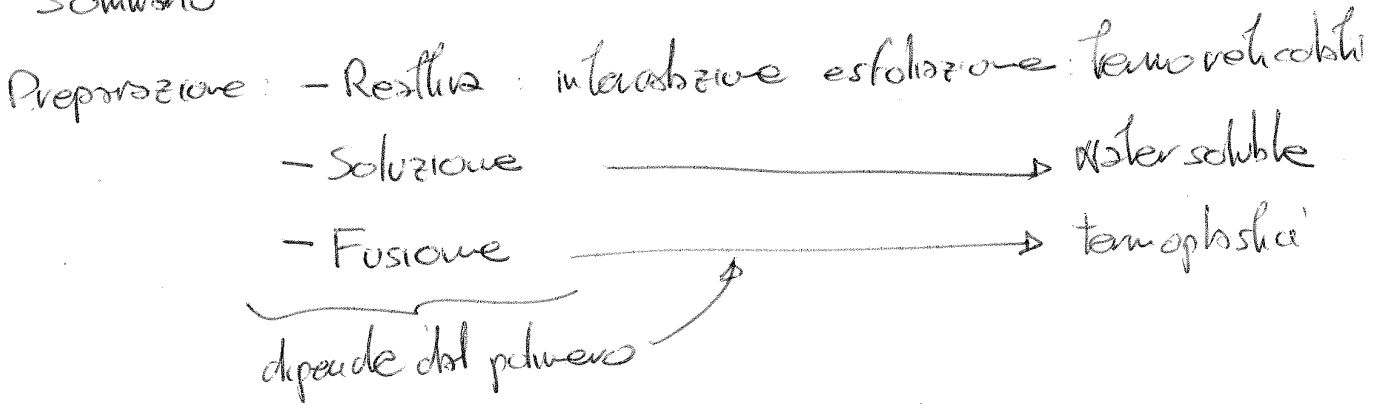
- ↳ estrazione e dissoluzione
- ↳ casting e rimozione dell'acqua e polimerizzazione

→ Processi di produzione: Blanding: scolorimento  
 Compounding: estrazione  
 Mixing: dispersione - distribuzione

→ metodi di estrazione  
 singola --- L = 20-35 D  
 doppia --- elementi miscelati separati



### Sommario

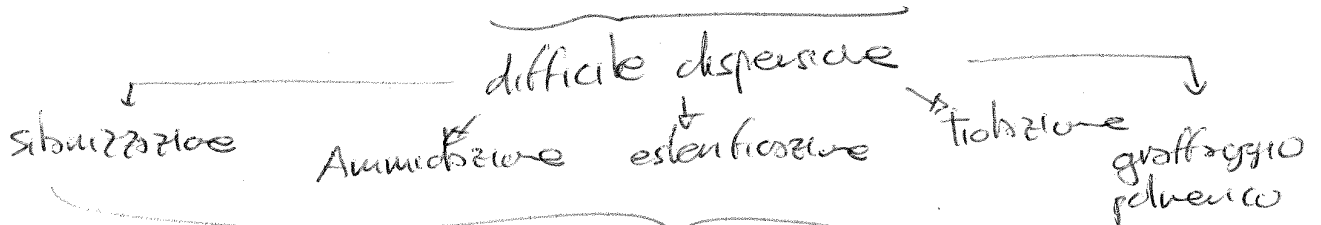


### Tendenze:

- rimuovere interazione
- uso dell' H<sub>2</sub>O come solvente e sigilla minerali
- EFM

Ancora proprietà → uso della compatibilizzazione per evitare la termodinamica (EFM = cinetica)

2D - nanofili di carbonio: - dispersione, polimerizzazione in situ  
- fusione



3D - POSS → facilita nella compatibilizzazione/dispersione

graffaggio PP-g-MA/POSS

(10)

# PROPRIETA' MECCANICHE

Durezza  $H_v = H_0 + K_H d^{-1/2}$

Res. Trazione  $\sigma_y = \sigma_0 + K d^{-1/2}$

## → Nanostitute

- bassa concentrazione difetti
  - grano piccolo  $\Rightarrow H$  e  $\sigma_y$  alte
  - aumento ~~dimensioni~~ <sup>spessore back</sup>  $\Rightarrow$  più duttile
  - tanto dislocazioni  $\Rightarrow$  rinforzo
- } Aumento di creep  
↓  
plastico ma  $\sigma_y$  maggiore  
Est.  $\sigma_y$  alta

## → Nanocompositi: tensorizzazione

- duttili sui ceramici
- ↳ snervamento
- ↳ delaminazione
- ↳ pontaggio



- ↳ deflessione cricca
- ↳ crack bowing (precipitati: nuova)
- ↳ crack transgranulare (alta <sup>sollecitazione</sup> tensione ~~sup.~~)

Aumento fatica  
↑  
assolutamente ???

- Fibre
- ↳ pontaggio
- ↳ delaminazione
- ↳ pull-out
- ↳ deviazione

→ Fasi e trasformazione  $Al_2O_3$  10%  $ZrO_2$  (M)

## → Microfessurazioni

### ↳ Ceramiche

$Al_2O_3$  nanocompositi  $\rightarrow$  sollecitazione transgranulare  
+ nano SiC  
- indice usura 2 volte  
 $\rightarrow$  creep molto inferiore x SiC

### ↳ Polimerici

- interazioni  
- aspect ratio  $[p > 500]$   
↑  
velocità,  $\sigma_y$   
migliorati



# MAGNETICI

(12)

↳ Isotropi → magnetizzazione / allineamento casuali

↳ dimensioni nanometriche

}	Fe	15 nm	no ciclo di isteresi
	Co	70 nm	
	Ni	55 nm	

no energia dissipata

Superparamagnetismo

V

- Teste scintille veloci
- Adesivi hot melt
- Dispositivi anticorrosione

## PROPRIETÀ BARRIERA

$P = SD = solubilità \cdot Diffusione$

$$P = \frac{V \cdot h}{A \cdot s} \Delta P$$

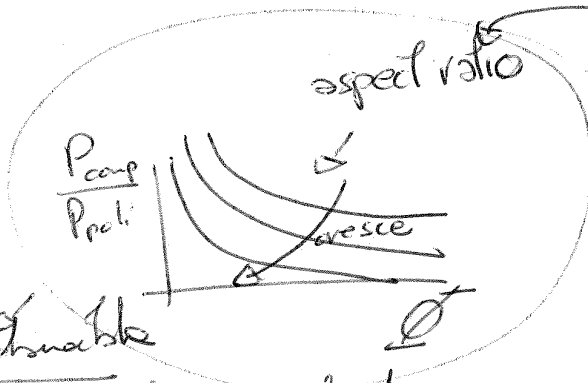
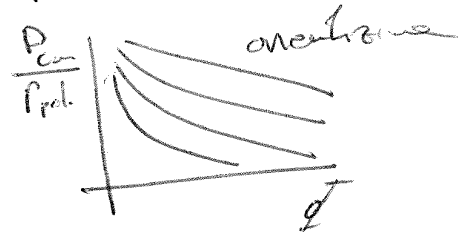
↳ CPNC → D variabile

→ Organo clay

$$P_r = \frac{P_o}{P_0} = \frac{1 - \phi}{1 + (\phi \cdot p \cdot (s + \frac{1}{2})) \frac{1}{3}}$$

Volume fraction

fattore di orientazione



più facilmente

↳ aumento aspect ratio

- Riduzione dei costi
- Autocombustibile → res. pietre
- Bismia → res. verniciatura
- Scatoli → minor peso
- Antistatico
- Fotostabile

Cristalli fotocromici

Polymerizzazione in situ

stabilizzazione steric

————— conduttori dottrici

————— estofazione e carbonizzazione

≈ stabilizzazione elettrolitica

**Nanocapsoli**

Interazioni  $\rightarrow$  superficie volume  $\rightarrow$  energia superficiale  $= f(\frac{S}{V})$

$\gamma = \left(\frac{dG}{dA}\right)_{n_i, T, P} [\text{J/m}^2] \rightarrow \gamma = \frac{1}{2} N_{\text{legami}} E_{\text{legame}} \text{ per area superficiale}$

**Ritassamento**  $\rightarrow$   $d_{\text{reale}} \rightarrow d_{\text{legame}}$  } XRD  $\rightarrow$  Scherrer's Law  $D = \frac{0.94 \lambda}{\Delta \cos \theta}$

**Ricostruzione**: silicodmen  
**Adsorbimento**  
**Diffusione verso superficie ripuntata**

**Stabilizzazione** - Ostwald ripening

$\downarrow$  maggior solubilità / minor pressione vapore  $\rightarrow$  diffusione stato solido  $\rightarrow$  condensazione

$\downarrow$  pH  $\rightarrow$  Alkyl benzenato

**Diffusione**  $\rightarrow$   $\frac{Q}{4\sqrt{Dt}}$   $\downarrow$  picco stabile  $\downarrow$   $\rightarrow$   $\frac{10RT}{d}$   $\rightarrow$   $V_R$   $\rightarrow$   $V_A$

**Stabilizzazione**  $\rightarrow$  Elettrorobatica  $\rightarrow$  cationica

Ads. ioni  
 dissociazione specie  
 stabilizzazione isomorfica  
 ads specie anche

$\Phi_R = 2\pi \epsilon_0 \epsilon_r N_A z^2 e^{-Ks}$   
 $\Phi_A = -\frac{A \cdot r}{4\pi s}$

**Storia**  $\rightarrow$  Termiduzione  $\rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$   
 $\Delta S < 0$  (polimeri)

$\Delta G > 0$   $\rightarrow$  **Barriera schenke**  $\rightarrow$  **costo schenke**

**Richiedibile**  $\uparrow$   
**Non visibile elettronicamente**  $\uparrow$   
**Ande morfologiche**  $\uparrow$

**Alto ricoprimento**

**Bottom up**

- Deposizione superficiale: funzionalizzazione organica: idrolisi + condensazione  $\rightarrow$  ripetizione
- Langmuir Blodgett films: Anfifilica  $\rightarrow$  idrofoba: non aderisce / idrofilica: troppo aderisce } immersione / emersione
- Schaefer's method: monolayer ( $H_2O$ -gas)  $\rightarrow$  appoggio
- Sol-gel deposition: estrazione; soluzione - gelificazione - essiccazione  $\rightarrow$  10-500 nm
- CBL: 2 bagni elettrolitici:  $\rightarrow$  lavaggio + asciugatura /  $\rightarrow$  adsorbimento entropico /  $\rightarrow$  monolayer /  $\rightarrow$  varie tipologie organico/inorganico
- Nanolitografia: AFM + Menisco  $H_2O$  + trasporto materiale sulla punta
- Autoassemblamento 3D: copolimeri + blocchi: stee, cilindro, double gyroid, discon gyroid, lamellare
- Soluzione litografia: deposito - scioglimento anodi due: UV + Acido solido (PMMA)
- SPS. Spark plasma Sintering: Vaporizzazione / Proiezione / Diffusion bonding } piccolissimi / crescita superiore
- Materiali ibridi: organico/inorganico sol-gel: in situ polimerizzazione

**Mano a mano - Nanoposts**

**Blends** / **Interpenetranti** / **Compositi** / **Porte ad anelli**

**Top down:**

- Litografia UV solobiosolare +  $SiO_2$  evasione
- Etcher laser

$\frac{X}{R} = \frac{X_{13} - X_{23}}{X_{12}}$

Proprietà meccaniche: - Bassi difetti  
 - grano piccolo  $\rightarrow H_v = H_0 + K_H d^{-1/2}$  / Hall-Petch  
 $\rightarrow \sigma_y = \sigma_0 + K d^{-1/2}$   
 - scarramento bordi  $\rightarrow$  difetti  
 - poche dislocazioni  $\rightarrow$  rinforzo  
 } creep migliorato; fatica non si sa  
 migliorare carbone e buon appiccicatura

Temperatura: metalli ai ceramici: Sintering, Debinding, Pontaggio, Deffessione anca, Crack Bowing  
 Fibre: Pull-out, //, //, //, Deffessione anca

trasformazione fase:  $Al_2O_3 + 10\% \gamma-Al_2O_3$   
 microfessurazioni: Deffessione anca

Lo Ceramici  $Al_2O_3 + SiC$ : - anca trasformativa  
 - creep ridotto  
 - usura 2 volte meno

Lo Polimeri: - Modulo E  
 -  $\sigma_y$   
 } interazioni  
 } asp. visco > 5000  
 } interlayer

Conduttore elettrica/Termica  $\rightarrow$  Reticolo porcellano  $\rightarrow$  concentrazione di porosità  $\rightarrow$  spettro  
 $K = \frac{C_p \cdot V \cdot l}{3}$   
 $\rightarrow$  polimeri  $\approx 0,3$  / 70% - Processabilità  
 $\rightarrow$  filler > 100 / 30% - Costo  
 - Proprietà meccaniche  
 } controllo - sovrapposizione  
 } Allungamento migliorato

Proprietà magnetiche: Dimensioni nanometriche - Fe 15nm  
 - Co 70nm  
 - Ni 55nm  
 } No isteresi  
 } No energia dissipata  
 } Superparamagnetismo  
 } testine scrittura veloce  
 } Adesivi Hot melt  
 } Dispositivi ultracompatti

Proprietà barriera:  $P =$  solubilità  $\cdot$  Diffusione  $= \frac{V \cdot h}{A \cdot s} \Delta P$   
 modifico  
 } organo clay:  $P_r = \frac{P}{P_0} = \frac{1 - \phi}{1 + \frac{\phi P(s + \frac{1}{2})}{3}}$   
 } LbL  
 Resine epossidiche Poliacrilatiche  $\rightarrow$   $N_2 + MMT$   
 Moto inghiastato  
 } spettro  
 } frangibile  
 } 1000 - 1500

Ritardo di fissura: induzione colore  
 } PAC-MMT: inibizione + tempi lunghi  
 } PP-MMT: inibizione  
 } EVA-ATH: investimento  
 Fisiologia: - diffusione molecole  
 - adsorbato + adsorbato  
 - riempitura  $\rightarrow$  barriera  
 Chimica: H molecole  $\rightarrow$  inibizione  $\rightarrow$  agenti scaturiti

Proprietà ottiche:  $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ ;  $\sigma_i = \sigma_r$ ;  $n_{sen} \sigma_2 = n_{sa} \sigma_2$ ;  $\sigma_{sen} = n$   
 } Plasmoni superficiali  $\approx 0,58 \cdot \nu_{bulk} \Rightarrow$  UV  $\rightarrow$  Visibile  
 } dipendenza forma/dimensione  
 } Fluorescenza: solo UV emissione dip. da  $E_g$   $\propto$  dimensione  $\rightarrow$  quantum dots  
 Biological imaging  $\rightarrow$  Stabilità + Brillanza  $\leftarrow$  ZnS + CdSe

Lo Cristalli fobreci  $\rightarrow$  modellazione  $n \rightarrow$  scattering coerente  $\rightarrow$   $\lambda$  commensurato  
 $K \lambda_{sb} = 2d(n_{eff}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}$   
 multiscale da esistenza  
 Sensori  $\rightarrow$  polielettroliti + poliacrilammide + gruppi acido  
 } deformazione meccanica cambia struttura cristallina  $\rightarrow$  shift  
 } cristalli colloidali + Ag nanoparticelle  $\rightarrow$  campo elettrico  $\rightarrow$  shift  
 Aberrazione lenti: gradiente  $n$  in  $H_2O$  frangibile (inibizione simile)  $\rightarrow$  GRIN  
 } Film nanometrici con  $n$  diversi sovrapposti  $\Rightarrow$   $\Delta n \approx 0,13$   $\rightarrow$  ogni profilo possibile  
 } 6096 layer  $< \lambda/4$